

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-168005

(43)Date of publication of application : 04.07.1995

(51)Int.Cl.

G02B 1/11

G02B 5/02

G02B 5/30

(21)Application number : 05-307825

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.1993

(72)Inventor : HASEGAWA TAKAFUMI

AOSAKI KOU

NONAKA FUMIKO

SUGIYAMA TOKUHIDE

YAMAGUCHI AYA

WATANABE HIROYUKI

NAKAMURA HIDE

(30)Priority

Priority number : 05 78905
05251546

Priority date : 12.03.1993
07.10.1993

Priority country : JP

JP

(54) OPTICAL COMPONENT HAVING ANTIREFLECTION LAYER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide excellent productivity, a self-repairing property, abrasion resistance and an antireflection property by providing a layer of resin having a self-repairing property, etc., and an antireflection layer of a noncrystalline fluorine-containing polymer.

CONSTITUTION: An optical component has a layer of resin having a self-repairing property and abrasion resistance and an antireflection layer of a noncrystalline fluorine-containing polymer. Many fluorine-containing polymers, such as polytetrafluoroethylene resin and perfluoro(ethylene propylene) resin, cause scattering of light because of their having crystallinity, making transparency worse. However, the noncrystalline fluorine-containing polymer does not cause scattering of light with crystals and is therefore excellent in transparency. A fluoroolefin copolymer such as a tertiary copolymer of tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride and hexafluoropropylene, or a copolymer having a fluorine-containing alicyclic structure is employed as the noncrystalline fluorine-containing polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[0008]

Polytetrafluoroethylene resin, perfluoro (ethylene-propylene) resin, perfluoroalkoxy resin, polyvinylidene fluoride resin, ethylene-tetrafluoroethylene resin, polychlorotrifluoroethylene resin and the like are widely known as fluorine-containing polymers. However, most of these fluorine-containing polymers each having crystallizability, whereby there arises scattering of light, so that transparency thereof is poor.

[0009]

Since there is no scattering of light due to crystalline structure in amorphous fluorine-containing polymers, transparency thereof is excellent. There are, fluoroolefine-base copolymers such as a tercopolymer composed of 37 to 48% by weight of tetrafluoroethylene, 15 to 35% by weight of vinylidene fluoride, and 26 to 44% by weight of hexafluoropropylene; and polymers each having fluorine-containing alicyclic structure and the like as amorphous fluorine-containing polymers. Particularly, a polymer having a fluorine-containing alicyclic structure is excellent in mechanical characteristic features such as creep resistance, so that such polymer is preferably applied.

[0010]

A polymer prepared by polymerizing a monomer having a fluorine-containing cyclic structure, and a polymer containing a cyclic structure in its backbone chain and which is prepared by cyclic polymerization of a fluorine-containing monomer having at least two polymerizable double bonds are suitable for polymers each having a fluorine-containing alicyclic structure.

[0011]

A polymer having a fluorine-containing cyclic structure in its backbone

structure which is prepared by polymerizing a monomer having a fluorine cyclic structure is known in Japanese Patent Publication No. 18964/1988 and the like. More specifically, such polymer is prepared by either homopolymerization of a monomer having a fluorine-containing cyclic structure such as perfluoro (2, 2-dimethyl-1, 3-dioxol) or copolymerization of such monomer and a radically polymerizable monomer such as tetrafluoroethylene.

[0012]

Furthermore, a polymer having a cyclic structure in its backbone structure and which is prepared by cyclic polymerization of a fluorine-containing monomer having at least two polymerizable double bonds are known in Japanese Patent Laid-Open No. 238111/1988, No. 238115/1988 and the like. More specifically, such polymer is prepared by either cyclic polymerization of a monomer such as perfluoro (allyl vinyl ether), and perfluoro (butenyl ether), or copolymerization of such monomer and a radically polymerizable monomer such as tetrafluoroethylene.

[0013]

Moreover, a polymer prepared by copolymerization of a monomer having a fluorine-containing cyclic structure such as perfluoro (2, 2-dimethyl-1, 3-dioxol) and a fluorine-containing monomer having at least two polymerizable double bonds such as perfluoro (allyl vinyl ether), and perfluoro (butenyl vinyl ether) may be applied.

[0014]

A polymer containing a cyclic structure in its backbone structure is suitable for a polymer having a fluorine-containing alicyclic structure, and in this respect, such polymer containing 20 mol% or more of cyclic structure in its monomer unit constituting the polymer is preferred in view of transparency,

mechanical characteristic features and the like.

[0015]

There are perfluoro polyethers each having reactive groups at both the terminals thereof as well as having a number-average molecular weight of 500 to 100,000, and preferably 1,000 to 10,000 and which is represented by the following chemical formula 1 or chemical formula 2 as amorphous fluorine-containing polymers other than that enumerated above. In this case, isocyanate group exhibiting good adhesion with respect to a self-righting and marring resistant film is especially preferred as a reactive group.

[0016]

[Chemical Formula 1] $X-[(OCFR^2CF_2)_p-(OCF_2CF_2)_q-(OCF_2)_r]_m-OX$ wherein X is an organic group containing isocyanate group, hydroxyl group, amino group, epoxy group, acrylate group, methacrylate group, cyanamide group or maleimide group, R^1 is F or CF_3 , and p, q, r, and m is an integer, respectively.

[0017]

[Chemical Formula 2]

$HOCH_2Y-[OCFR^2CF_2]_s-(OCF_2CF_2)_t-(OCF_2)_u]_n-Y-CH_2OH$ wherein Y is perfluoro aliphatic group, R^2 is F or CF_3 , and s, t, u, and n is an integer, respectively.

[0024]

As a material for a film having self-righting and marring resistant properties, polyurethane-base resin, acryl-base clear rubbery resin, silicone-base rubbery resin, olefin-styrene base elastomer, or blends prepared from the above-mentioned resins and the other resins, and soft

resins such as polymer alloy may be applied. Among others, polyurethane-base resin is the most preferred in view of well-balanced transparency, self-righting and marring resistant characteristics. A thickness of film may be decided dependent upon required properties and the like of a product to be used, and there is no particular restriction.

[0027]

In view of durable yellowing, non-yellowing polyurethane-base resin is more preferable as polyurethane-base resin. On the surface of such film may involve fine irregularities in order to prevent appearance of unexpected image due to light scattering. Furthermore, extrusion molding method, injection molding method, blow molding method, casting method, calendering method or the like methods may be applied as a method for molding such resin as mentioned above. In this connection, a reactive casting method is the most preferred in view of, particularly, optical quality of a film relating to distortion of image in the resulting product as well as such fact that the method may also be applied to a crosslinking type resin for molding such resin.

[0028]

Both of a linear type resin (thermoplastic resin) and a crosslinking type resin (thermosetting resin) may be used as a polyurethane-base resin having self-righting and marring resistant characteristics and which has been prepared in accordance with reactive casting method. However, a crosslinking type resin is more preferred from the viewpoints of chemical resistance, stain resistance, durability and the like.

[0029]

A film of a urethane-base resin obtained in accordance with reactive

casting method is prepared by such as manner that a hydroxyl group-terminated composition such as a polyol and a chain extender is admixed with a polyisocyanate, and then the admixture is applied on a base material to cure the admixture, whereby a film is obtained. An example of polyols includes polyethers, polyesters, polycarbonates and the like, and in this respect, polyester-base polyols are more preferred in view of durability, cost, and balance of strength, marring resistance, and self-righting. As a functionality of such polyol, it is necessary that the functionality is more than 1 as a mean value, and more preferable is 2 to 3 from the viewpoint of balance of strength, elongation, self-righting, and marring resistance. Moreover, a chain extender may be applied according to needs. An example of chain extenders includes short-chain diol, short-chain polyol, short-chain polyamine and the like, more preferable being short-chain diol in view of transparency and flexibility.

[0030]

Furthermore, as a polyisocyanate, aromatic diisocyanates, aromatic polyisocyanates, aliphatic diisocyanates, aliphatic polyisocyanates, alicyclic diisocyanates, alicyclic polyisocyanates and the like may be applied, aliphatic or alicyclic diisocyanates or polyisocyanates being more preferable from the viewpoint of durable yellowing. These raw materials may be used alone or in combination thereof. Besides, stabilizers such as an ultraviolet absorber, an antioxidant, and a light stabilizer as well as additives such as a urethane catalyst, an extender, a coloring agent, and a flame-retardant may be added as occasion demands. In addition, the film according to the present invention may be colored or may involve a pattern as circumstances arise. In this case, a colorant may be directly added to such film or the film may be printed. Otherwise another film which has

been colored or patterned may also be bonded or laminated to such film.

[0031]

A configuration of the polyurethane-base flexible resin film according to the present invention may be a single-layer film or a laminated film. In case of a laminated film, it is indispensable that at least one surface layer of either of components in the laminated film is made from a polyurethane-base flexible resin.

[0032]

It is common that a surface of an optical product is coated with a layer made of a resin having self-righting and marring resistant characteristics or a film made of such resin is bonded to the surface of such optical product, and then, an antireflection layer prepared from an amorphous fluorine-containing polymer is further applied thereon. Such antireflection layer may be composed of either only a single-layer made of an amorphous fluorine-containing polymer, or multiple layers in a combination of materials having different indices, respectively, but preferable are multiple layers prepared from the same type of resin.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-168005

(43) 公開日 平成7年(1995)7月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/11				
5/02	A			
5/30				
			G 0 2 B 1/ 10	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-307825
(22) 出願日 平成5年(1993)12月8日
(31) 優先権主張番号 特願平5-78905
(32) 優先日 平5(1993)3月12日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平5-251546
(32) 優先日 平5(1993)10月7日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72) 発明者 長谷川 隆文
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72) 発明者 青崎 耕
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72) 発明者 野中 史子
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止層を有する光学物品

(57) 【要約】

【構成】 自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層と非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層とを有する光学物品。

【効果】 光学物品の表面に簡便な方法で反射防止性、自己修復性および耐擦傷性を付与することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層と非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層とを有する光学物品。

【請求項2】光学物品が光拡散フィルムである請求項1に記載の光学物品。

【請求項3】光学物品が偏光フィルムである請求項1に記載の光学物品。

【請求項4】光学物品が文字または画像情報表示用ディスプレイである請求項1に記載の光学物品。

【請求項5】光学物品が自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層と非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層とを有する反射防止性フィルムまたはシートであって、文字または画像情報表示用ディスプレイの前面に配置されるものである請求項1に記載の光学物品。

【請求項6】非結晶性の含フッ素重合体が含フッ素脂肪族環構造を有する重合体またはパーフルオロポリエーテルである請求項1に記載の光学物品。

【請求項7】自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂がポリウレタン系樹脂である請求項1に記載の光学物品。

【請求項8】ポリウレタン系樹脂が架橋型ポリウレタン系樹脂である請求項7に記載の光学物品。

【請求項9】自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層と非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層との間に、前記自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する樹脂からなる中間層を有する請求項1に記載の光学物品。

【請求項10】中間層が主鎖または側鎖に芳香環を含む樹脂からなる請求項9に記載の光学物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、薄膜の光干渉により反射防止性が付与されるとともに、自己修復性および耐擦傷性を有する光学物品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、フィルムは樹脂の押出成形あるいはキャスト製膜により大量に生産され、広範な用途に使用されている。特に、液晶表示装置に代表される薄型の表示装置には、光線透過部分に位相差フィルム、光拡散フィルムまたは偏光フィルムが複数枚使用されており、フィルムは表示機能として不可欠な光学物品として構成されている。一般的にこれらフィルムは、比較的大きなサイズで連続的に生産され、必要なサイズに裁断して使用される。したがって、フィルムの後加工は、連続生産性が要求され、表面に反射防止加工を施す場合には、従来の蒸着法あるいはスパッタリング法などのパッチ処理方法では生産性が劣るために、適用が困難であった。

【0003】一方、ガラスあるいは樹脂などの材料を用

いた光学物品は、光線の不要反射を低減し、透過率を向上させるために、反射防止性であることが望ましい。反射防止性を付与するために、従来はこれら光学物品の表面に蒸着法などによる薄膜の反射防止加工を施している。しかし、主としてコスト的な理由により、反射防止加工が施されていない光学物品も数多く存在する。特に光学物品のサイズが大きい場合には、反射防止加工コストが膨大なものとなるために、反射防止加工を施さないことが通常である。

10 【0004】これらの欠点を解決するために、反射防止加工剤として特開平2-019801号公報に示される含フッ素脂肪族環構造を有する重合体が提唱されている。この重合体は屈折率が低く、特定のフッ素系溶剤に可溶であるため、フィルム等に生産性良く反射防止加工を施すことが可能である。しかしこの重合体被膜は、蒸着あるいはスパッタリングで得られる無機材料の被膜と比較すると柔らかく、そのためこの重合体による反射防止層を施した物品は、硬い物との接触により傷が生じやすいという欠点があり、装置外部用部品として用いられる場合など用途によっては使用上の制約が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述のようなフィルムの反射防止加工に認められる欠点を解消し、生産性に優れ、あるいは、硬い物と接触した場合でも傷を受けにくい、自己修復性および耐擦傷性に優れ、反射防止性を有する光学物品の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題の認識に基づき、鋭意検討を重ねた結果、自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層と非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層とを有する光学物品は、反射防止性に優れ、また生産性に優れ、さらに耐擦傷性にも優れることを新規に見いだした。

【0007】かくして本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、生産性に優れ、あるいは、硬い物と接触した場合でも傷を受けにくい、自己修復性および耐擦傷性に優れ、反射防止性を有する光学物品を新規に提供する。

40 【0008】含フッ素重合体として、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、パーフルオロ（エチレンプロピレン）樹脂、パーフルオロアルコキシ樹脂、ポリビニリデンフルオリド樹脂、エチレン-テトラフルオロエチレン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂等が広く知られているが、これらの含フッ素重合体の多くは結晶性を有するため、光の散乱が起り、透明性が良好でない。

【0009】非結晶性の含フッ素重合体は、結晶による光の散乱がないため、透明性に優れる。非結晶性の含フッ素重合体としては、テトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオリドおよびヘキサフルオロプロピレンがそれぞれ37~48重量%、15~35重量%および26~

X

4.4 重量%の3元共重合体などのフルオロオレフィン系の共重合体や、含フッ素脂肪族環構造を有する重合体などがある。特に、含フッ素脂肪族環構造を有する重合体が耐クリープ性等の機械的特性に優れるため好ましく採用される。

【0010】含フッ素脂肪族環構造を有する重合体としては、含フッ素環構造を有するモノマーを重合して得られるものや、少なくとも2つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に環構造を有する重合体が好適である。

【0011】含フッ素環構造を有するモノマーを重合して得られる主鎖に環構造を有する重合体は、特公昭63-18964号公報等により知られている。すなわち、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)等の含フッ素環構造を有するモノマーを単独重合ないし、テトラフルオロエチレンなどのラジカル重合性モノマーと共重合することにより得られる。

【0012】また、少なくとも2つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に環構造を有する重合体は、特開昭63-238111号公報や特開昭63-238115号公報等により知られている。すなわち、パーフルオロ(アリルビニルエーテル)やパーフルオロ(ブテニルビニルエーテル)等のモノマーの環化重合、またはテトラフルオロエチレンなどのラジカル重合性モノマーと共重合することにより得られる。

【0013】また、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)等の含フッ素環構造を有するモノマーとパーフルオロ(アリルビニルエーテル)やパーフルオロ(ブテニルビニルエーテル)等の少なくとも2つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを共重合して得られる重合体でもよい。

【0014】含フッ素脂肪族環構造を有する重合体は、主鎖に環構造を有する重合体が好適であるが、重合体を形成するモノマー単位中に環構造を20モル%以上含有するものが透明性、機械的特性等の面から好ましい。

【0015】その他の非結晶性含フッ素重合体としては、以下の化1、化2で表される両末端に反応性基を有する数平均分子量500~100,000、好ましくは1,000~10,000のパーフルオロポリエーテルが挙げられる。反応性基としては、自己修復性および耐擦傷性フィルムとの密着性が良好なイソシアネート基が特に好ましい。

【0016】

【化1】 $X-[(OCFR^1CF_2)_n-(OCF_2CF_2)_m-(OCF_2)_p]-OX$ (ただし、Xはイソシアネート基、水酸基、アミノ基、エポキシ基、アクリレート基、メタクリレート基、シアナミド基またはマレイミド基を含有する有機基、 R^1 はFまたは CF_3 、p、q、r、mは整数)。

【0017】

【化2】 $HOCH_2Y-[(OCFR^2CF_2)_n-(OCF_2CF_2)_m-(OCF_2)_p]-Y-CH_2OH$ (ただし、Yはパーフルオロ脂肪族基、 R^2 はFまたは CF_3 、s、t、u、nは整数)。

【0018】本発明における光学物品のうちフィルム状光学物品としては、偏光フィルム、光拡散フィルム、位相差フィルム、フレネルレンズフィルム、プリズムレンズフィルム、レンチキュラーフィルムなどが例示される。

【0019】偏光フィルムとしては、例えば、トリアセチルセルロースやポリビニルアルコールなどのフィルムを延伸処理した後、ヨウ素、二色性塗料等で染色したものなどが例示される。また偏光フィルムは、表面に微細な凹凸処理(ノングレヤ処理)を施したものであってもよいし、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸セルロースなどの保護層が形成されたものであってもよい。さらに、シリコン系、アクリル系などのハードコート層が形成されたものでもよい。

【0020】光拡散フィルムとしては、透明な樹脂フィルムの表面にエンボス加工を施したもの、フィルムの内部または表面近くにフィルム基材と屈折率の異なる光拡散材を埋設したものなどが例示される。さらに屈折率の異なる2種以上のモノマーを混ぜ合わせて重合を行った重合体からなるフィルムなどであってもよい。

【0021】非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層と自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層との間に、前記自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する樹脂からなる中間層を設けた場合より優れた反射防止効果を得ることができる。

【0022】高い屈折率を有する樹脂としては、ポリスチレン、ポリ(オクロロスチレン)、ポリ(2,6-ジクロロスチレン)、ポリ(プロモスチレン)、ポリ(2,6-ジプロモスチレン)、ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアリーールサルホン、ポリ(ベンタプロモフェニルメタクリレート)、フェノキシ樹脂およびその臭素化物、エポキシ樹脂およびその臭素化物など主鎖または側鎖に芳香環を含むポリマーが好ましく用いられる。またこれらの樹脂の末端を反応性に富む官能基に変成することにより、基材や非結晶性の含フッ素重合体からなる層との接着性を高めることも可能である。

【0023】上述の樹脂のうちフェノキシ樹脂、エポキシ樹脂などは無変成ですでに末端に活性な官能基を有し、接着性の点で好ましい。ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアリーールサルホンなどのサルホン系ポリマーは、主鎖に硫黄原子を含むポリマーが好ましい。さらに Al_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 Nd_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 CeO_2 などの無機酸化物も好ましく用いられる。また、必要に応じ、これらに可塑剤、バインダーなどの添加物

を混合することも可能である。

【0024】自己修復性および耐擦傷性を有するフィルムの材質としては、ポリウレタン系樹脂、アクリル系透明ゴム状樹脂、シリコン系ゴム状樹脂、オレフィン系・スチレン系エラストマーあるいは、それらと他の樹脂とのブレンド品、ポリマーアロイ等の軟質樹脂が使用可能であるが、透明性・自己修復性・耐擦傷性のバランスの観点からポリウレタン系樹脂が最も好ましい。フィルムの厚さは、用いられる物品の要求特性等によって決定すればよく、特に制限はない。

【0025】自己修復性の指標としては、「23℃、50%相対湿度雰囲気下で、先端径15μmのダイヤモンドチップを加傷体としてHEDONスクラッチテストで測定した自己修復性」（以下単に自己修復性と略す）が10g以上であることが好ましい。

【0026】耐擦傷性の指標としては、「23℃、50%相対湿度雰囲気下で、摩耗輪としてCS-10Fを用い500g荷重でのテーバー摩耗試験において100回転後のヘイズ値上昇」（以下単にヘイズ値上昇と略す）が10%未満であることが好ましい。

【0027】ポリウレタン系樹脂としては、耐久黄変性の観点から無黄変性ポリウレタン系樹脂がより好ましい。また、フィルム表面に、光散乱によって写り込みを防止することを目的とした微細な凹凸を持ってもよい。また成形法としては、押出成形法、射出成形法、ブロー成形法、注型法、カレンダー成形法等が可能であるが、特に画像の歪みに関係するフィルムの光学的品質の観点、また架橋型樹脂も成形可能であるとの観点から、反応性キャスト法が最も好ましい。

【0028】反応性キャスト法で得られる自己修復性および耐擦傷性を有するポリウレタン系樹脂としては、線状樹脂（熱可塑性樹脂）、架橋型樹脂（熱硬化性樹脂）のいずれも可能であるが、耐薬品性、耐汚染性、耐久性等の観点から架橋型樹脂の方がより好ましい。

【0029】反応性キャスト法で得られるウレタン系樹脂は、ポリオール、鎖延長剤等の水酸基末端組成物とポリイソシアネートとを混合後基材上に塗工し硬化することによりフィルムを得るものである。そのポリオールとしては、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系等が使用でき、耐久性、価格、強度と耐擦傷性、自己修復性のバランスからポリエステル系のポリオールがより好ましい。その官能基数としては、平均値として1より大きいことが必要であり、強度、伸度、自己修復性、耐擦傷性のバランスの観点から、2～3であることがより好ましい。また、必要に応じて鎖延長剤を使用できる。鎖延長剤としては、短鎖ジオール、短鎖ポリオール、短鎖ジアミン、短鎖ポリアミン等が使用でき、透明性、柔軟性の観点から短鎖ジオールがより好ましい。

【0030】さらにポリイソシアネートとしては、芳香

族ジイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が使用でき、耐久黄変性の観点から、脂肪族あるいは脂環族のジイソシアネートあるいはポリイソシアネートがより好ましい。これら原料は単独あるいは混合して用いることができる。また、必要に応じて紫外線吸収剤・酸化防止剤・光安定剤等の安定剤、ウレタン化触媒、伸展剤、着色剤、難燃剤等の添加剤を添加できる。また、必要に応じて着色あるいは模様を有してもよく、それはフィルムに直接着色剤添加、あるいは印刷を施しても、あるいは着色または模様を有する新たなフィルムを接着あるいは積層することもできる。

【0031】本発明におけるポリウレタン系軟質樹脂フィルムの構成としては、単層フィルムでもよく、積層フィルムでもよい。積層フィルムの場合、少なくとも一方の面の表面層がポリウレタン系軟質樹脂であることが必須である。

【0032】光学物品表面に、自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層をコーティングまたはその樹脂フィルムを接着させた後、非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層をさらにコーティングすることが通常である。反射防止層は、非結晶性の含フッ素重合体のみの単層でもよく、また必要に応じて異なる屈折率を有する材料との組み合わせによる多層でもよいが、同一種類の樹脂からなる多層が好ましい。

【0033】薄膜の光干渉を利用した反射防止層における層の厚みは、光学的に厳密に設計される。例えば含フッ素脂肪族環構造を有する重合体による単層コートの場合、この重合体の膜厚 d_1 は、この重合体の屈折率 n_1 および対象となる光の波長 λ を用いて、 $d_1 = (2m_1 - 1) \cdot \lambda / (4n_1)$ で表される。 m_1 は正の整数であるが、広い帯域の波長において反射を低減させるためには、 $m_1 = 1$ であることが好ましい。膜厚 d_1 としては、自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層の機能を阻害しないために10～1000nm、好ましくは20～500nmである。

【0034】非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層と自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層との中間に、前記自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する樹脂からなる中間層を設けた場合、 d_1 は中間層のない場合と同じである。高い屈折率を有する樹脂の膜厚 d_1 は、この樹脂の屈折率 n_1 を用いて、 $d_1 = (2m_1 - 1) \cdot \lambda / (4n_1)$ で表される。 m_1 は正の整数であるが、やはり $m_1 = 1$ と同様の理由で $m_1 = 1$ が好ましい。このとき波長 λ の光に対して最も反射防止効果が高いが、より広い波長領域に対応するため、 $d_1 = (2m_1 - 1) \cdot \lambda / (2n_1)$ とする方法や、他の中間的な膜厚設計でも良い。膜厚 d_1 としては、自己修復性および耐擦傷性を有する

樹脂からなる層の機能を阻害しないために10~1000nm、好ましくは20~500nmである。

【0035】また実際の膜厚の設計値からのズレは、所定の反射防止性能を発現させるためには、±10%以内であることが好ましく、さらには±5%以内であることがより好ましい。また、同一面内の膜厚偏差については、偏差が大きい場合反射光の色合いにムラが生じて美観を損なうため、±5%以内が好ましく、さらには±3%以内であることがより好ましい。

【0036】中間層の効果は、自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂の屈折率を n_1 、とすると中間層の屈折率 $n_2 > n_1$ 、であれば観測される。 $d_2 = (2m_2 - 1) \cdot \lambda / (4n_2)$ を採用した場合、 $n_2 = n_1 \cdot (n_1 + 1)^{1/2}$ のとき最も高い反射防止効果が得られる。一方 $d_2 = (2m_2 - 1) \cdot \lambda / (2n_2)$ を採用した場合、 $n_2 = n_1 \cdot n_1$ のとき最も高い反射防止効果が得られる。

【0037】本発明において、反射防止層を形成する方法としては特に制限はなく、任意の加工法を選択することができる。例えば含フッ素脂肪族環構造を有する重合体は、パーフルオロオクタン、 CF_3 、 $(CF_2)_m$ 、 $CH=CH_2$ (n ; 5~11)、 CF_3 、 $(CF_2)_m$ 、 CH_2 、 CH_3 (m ; 5~11) などの特定のフッ素系溶剤に可溶であり、この重合体の溶液を塗布することによって容易に所定の膜厚を塗工することができる。

【0038】塗工法としては、例えばディップコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、コンマコート法、ダイコート法などを選択できる。これらのコート方法は連続加工が可能であり、バッチ式の蒸着法等に比べて生産性が優れる。光学物品表面と含フッ素脂肪族環構造を有する重合体との密着力を高めるため、あらかじめ物品表面にコロナ放電処理あるいは紫外線処理等の活性エネルギー線処理を施したり、あるいはプライマー処理を施してもよい。

【0039】非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層と自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層との間に、前記自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する樹脂からなる中間層を設ける場合にも密着力を高めるため、あらかじめ中間層にコロナ放電処理あるいは紫外線処理等の活性エネルギー線処理を施したり、あるいはプライマー処理を施すことが有効である。

【0040】本発明において非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層と自己修復性および耐擦傷性を有する樹脂からなる層とを有する反射防止性フィルムを用いる場合は、このフィルムを光学物品表面に接着あるいは粘着するために、接着層あるいは粘着層を有していてもよい。また、接着層あるいは粘着層あるいは反射防止層を保護するための保護フィルムを有していてもよい。

【0041】光学物品表面と自己修復性および耐擦傷性

を有する樹脂からなる層との密着力を高めるために、またこの層と中間層や非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層との密着力を高めるために、また中間層と非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層との密着力を高めるためにこれら3層の少なくとも一方にシランカップリング剤を添加することが有効である。特に、非結晶性の含フッ素重合体からなる反射防止層に添加した場合効果が高い。

【0042】シランカップリング剤としては、従来より公知ないし周知のものを含めて広範囲にわたって例示されうる。例えば、ビニルトリエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類が挙げられる。

【0043】また、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルメチルジメトキシシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類が挙げられる。

【0044】また、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデ

カフルオロデシルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのトリまたはテトラアルコキシシラン類が挙げられる。

【0045】これらのアルコキシシラン類は単独または組合せて用いることができる。このうちで、含フッ素重合体の透明性を損なうことなく、含フッ素重合体の接着性を向上させるものとしてアミノ基を有する γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシランなど、あるいはエポキシ基を有する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが特に好適なものとして例示できる。

【0046】本発明においては、ポリウレタン系軟質樹脂フィルムを必須構成層とする反射防止性フィルムがより好ましく、偏光フィルム、あるいは文字または画像情報表示用ディスプレイに貼付けたり、あるいは他のフィルムおよびシートに貼付けることで用いることができる。ディスプレイとしては、例えばCRT、LCD、プロジェクションディスプレイ、プラズマディスプレイ、LEDディスプレイ、ECDディスプレイなどを例示でき、外光の写り込み防止、輝度の向上、コントラストの向上などに寄与できる。フィルム厚みを大きくとれば、ディスプレイ本体の強度向上、あるいは飛散防止にも寄与できる。

【0047】他のフィルムおよびシートに貼付する方法としては特に制限はなく、接着あるいは粘着あるいは熱融着などの方法を選ぶことが可能で、これらのフィルムおよびシートは、CRTフィルター、あるいはLCD保護パネル、あるいはプロジェクション画面の前面パネルのようにディスプレイの前面に配置する場合に前述のような視認性の向上に寄与でき、またタッチパネルとしても有用である。

【0048】

【実施例】次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものではない。

い。

【0049】合成例1

パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)の35g、イオン交換水の150gおよび重合開始剤として(CH_3), CHOCOO), の90mgを、内容積200ccの耐圧ガラス製オートクレーブに入れた。系内を3回窒素で置換した後、40℃で22時間懸濁重合を行った。その結果、重合体Aを28g得た。この重合体の固有粘度 $[\eta]$ は、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中30℃で0.50であった。重合体のガラス転移点は108℃であり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体であった。また10%熱分解温度は465℃であり、屈折率は1.34と低く、光線透過率は95%以上と高かった。この重合体をパーフルオロオクタンに1.5重量%で溶解した溶液Aを調製した。

【0050】合成例2

パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)とパーフルオロ(ブチルビニルエーテル)をラジカル共重合し、ガラス転移点230℃の共重合体Bを得た。この重合体は無色透明であり、屈折率は1.3と低く、透過率は高い。この共重合体をパーフルオロオクタンに1重量%で溶解した溶液Bを調製した。

【0051】合成例3

$\text{OCNCH}_2\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{Y}-(\text{OCFR}^2\text{CF}_2)_s-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_t-(\text{OCF}_2)_n$ 、 $-\text{Y}-\text{CH}_2\text{OCONHCH}_2-\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{NCO}$ (ただし、Yはパーフルオロ脂肪族基、 R^2 は CF_3 、s、t、u、nは整数)で表されるパーフルオロポリエーテル(数平均分子量4,000)1部、パーフルオロオクチルエタン2部およびオクタフルオロヘキサメチレンジイソシアネート0.27部を50℃、10時間反応させて重合体Cの溶液を合成した。これをパーフルオロオクタンで希釈して固形分1重量%の溶液Cを調製した。

【0052】合成例4

次の方法でウレタンフィルムの作成を行った。すなわち、表1の上欄に示す配合割合の配合物を80℃で3時間加熱溶解下、攪拌混合し均一なポリオールシステム液を得た。また、表1の下欄に示す配合割合の配合物を80℃で3時間加熱溶解下、攪拌混合し均一なイソシアネートシステム液を得た。このポリオールシステム液とイソシアネートシステム液とを100:90.41の比で混合して、反応性キャスト法で厚さ0.3mmのポリウレタン系軟質樹脂フィルムDを作成した。

【0053】

【表1】

水酸基価196.4のポリカプロラクトントリオール	50.00部
水酸基価540.3のポリカプロラクトントリオール	40.00部
水酸基価37.6のポリカプロラクトンジオール	9.60部
シリコン系伸展剤 (BYK-300)	0.40部
NCO含量21.4%の スレート変性ヘキサメチレンイソシアネート	90.00部
イソホロンジイソシアネート	5.00部
水添MDI	5.00部
ジブチル錫ジラウレート	0.06部

【0054】合成例5

芳香族ポリエステル(ユニチカ製U-100)をクロロホルムに1重量%で溶解した溶液Eを調製した。芳香族 10
ポリエステルの屈折率は1.61でフィルムDよりも高屈折率であった。

【0055】合成例6

臭素化フェノキシ樹脂(東都化成製フェノートYPB-43C、分子量約6万)を1,1,2,2-テトラクロロエタンに1.0重量%で溶解した溶液Fを調製した。臭素含有フェノキシ樹脂の屈折率は1.63でフィルムDよりも高屈折率であった。

【0056】合成例7

合成例1で得た重合体をパーフルオロオクタンに2.0 20
重量%となるように溶解し、この溶液100gに対して0.075gの割合でγ-アミノプロピルジエトキシメチルシランを混合し、溶液Gを調製した。

【0057】実施例1

フィルムDの表面にコロナ放電処理を施した後、溶液Aに浸漬後、垂直に200mm/分の速度で引き上げ、1 20℃で10分間加熱することによって、フィルムDの両面に重合体Aの薄膜をコートした。続いて裏面のコー 30
トをパーフルオロオクタンを用いて拭き取り、表面のみが重合体Aの薄膜でコートされているフィルムを得た。コート厚は100nmであった。このフィルムの裏面を偏光フィルム(住友化学製スミカランSH1832AP)の表面に貼り合わせて反射防止性の偏光フィルムを作製した。貼り合わせ面の片面光線反射率を測定したところ、貼り合わせ前は4%であったが貼り合わせ後は0.8%に低下した。また、反射防止面の自己修復性は100g、ヘイズ値上昇は0.5%であった。

【0058】実施例2

フィルムDの表面にコロナ放電処理を施した後、溶液Bに浸漬後、垂直に200mm/分の速度で引き上げ、1 40
20℃で10分間加熱することによって、フィルムDの両面に重合体Bの薄膜をコートした。続いて裏面のコートをパーフルオロオクタンを用いて拭き取り、表面のみが重合体Bの薄膜でコートされているフィルムを得た。コート厚は110nmであった。このフィルムの裏面をLCD表面に貼付けたところ、外光の写り込みが低減し、視認性が向上した。

【0059】実施例3

フィルムDの表面にコロナ放電処理を施した後、溶液Aに浸漬後、垂直に200mm/分の速度で引き上げ、1 50

20℃で10分間加熱することによって、フィルムDの両面に重合体Aの薄膜をコートした。続いて裏面のコー 30
トをパーフルオロオクタンを用いて拭き取り、表面のみが重合体Aの薄膜でコートされているフィルムを得た。コート厚は100nmであった。このフィルムの裏面を透明アクリル板に貼付けて反射率を測定したところ、貼り合わせる前の透明アクリル板自体の反射率が4%であったのに対し、貼り合わせ後の反射率は0.8%に低下した。反射防止面の自己修復性は100g、ヘイズ値上昇は0.4%であった。

【0060】実施例4

フィルムDの表面にコロナ放電処理を施した後、溶液Eに浸漬後、垂直に200mm/分の速度で引き上げ、1 20℃で10分間加熱することによって、フィルムDの両面に芳香族ポリエステルからなる高屈折率膜をコートした。続いて裏面のコートをクロロホルムを用いて拭き取り、表面のみが芳香族ポリエステルの薄膜でコートされているフィルムを得た。さらにこのフィルムを溶液Aに浸漬後、垂直に200mm/分の速度で引き上げ、1 20℃で10分間加熱することによって、フィルムの両面に重合体Aの薄膜をコートした。続いて裏面のコー 30
トをパーフルオロオクタンを用いて拭き取り、表面のみが芳香族ポリエステル85nmおよび重合体A105nmの二層の薄膜でコートされているフィルムを得た。このフィルムの裏面を偏光フィルム(住友化学製スミカランSH1832AP)の表面に貼り合わせて反射防止性の偏光フィルムを作製した。貼り合わせ面の片面光線反射率を測定したところ、貼り合わせ前は4%であったが貼り合わせ後は0.3%に低下した。反射防止面の自己修復性は100g、ヘイズ値上昇は0.4%であった。

【0061】実施例5

フィルムDの表面にコロナ放電処理を施した後、溶液Fに浸漬後、垂直に200mm/分の速度で引き上げ、7 0℃で10分間加熱することによって、フィルムDの両面に臭素化フェノキシ樹脂からなる高屈折率膜をコートした。続いて裏面のコートをクロロホルムを用いて拭き取り、表面のみが臭素化フェノキシ樹脂の薄膜でコートされているフィルムを得た。さらにこのフィルムを溶液Aに浸漬後、垂直に200mm/分の速度で引き上げ、1 20℃で30分間加熱することによって、フィルムの両面に重合体Aの薄膜をコートした。続いて裏面のコー 30
トをパーフルオロオクタンを用いて拭き取り、表面のみが臭素化フェノキシ樹脂85nmおよび重合体A105

nmの二層の薄膜でコートされているフィルムを得た。このフィルムの裏面を偏光フィルム（住友化学製スミカンSH1832AP）の表面に貼り合わせて反射防止性の偏光フィルムを作製した。貼り合わせ面の片面光線反射率を測定したところ、貼り合わせ前は4%であったが貼り合わせ後は0.25%に低下した。反射防止面の自己修復性は100g、ヘイズ値上昇は0.4%であった。

【0062】実施例6

フィルムDの表面にコロナ放電処理を施した後、溶液Fに浸漬後、垂直に200mm/分の速度で引き上げ、70℃で10分間加熱することによって、フィルムDの両面に臭素化フェノキシ樹脂からなる高屈折率膜をコートした。続いて裏面のコーティングをクロロホルムを用いて拭き取り、表面のみが臭素化フェノキシ樹脂の薄膜でコートされているフィルムを得た。さらにこのフィルムを溶液Gに浸漬後、垂直に100mm/分の速度で引き上げ、120℃で30分間加熱することによって、フィルムの両面に重合体Aの薄膜をコートした。続いて裏面のコーティングをパーフルオロオクタンを用いて拭き取り、表面のみが臭素化フェノキシ樹脂85nmおよび溶液Gの固形分105nmの二層の薄膜でコートされているフィルムを得た。このフィルムの裏面を偏光フィルム（住友化学製スミカンSH1832AP）の表面に貼り合わせて反射防止性の偏光フィルムを作製した。貼り合わせ面の片面光線反射率を測定したところ、貼り合わせ前は4%で*

*あったが貼り合わせ後は0.25%に低下した。反射防止面の自己修復性は100g、ヘイズ値上昇は0.4%であった。

【0063】実施例7

フィルムDの表面にコロナ放電処理を施した後、溶液Cに浸漬後、垂直に200mm/分の速度で引き上げ、120℃で10分間加熱することによって、フィルムDの両面に重合体Cの薄膜をコートした。続いて裏面のコーティングをパーフルオロオクタンを用いて拭き取り、さらに150℃で30分間加熱し、表面のみが重合体Cの薄膜でコートされているフィルムを得た。コート厚は100nmであった。このフィルムの裏面をLCD表面に貼付けたところ、外光の写り込みが低減し、視認性が向上した。

【0064】比較例1

偏光フィルム（スミカンSH1832AP）を溶液Aに浸漬後、垂直に200mm/分の速度で引き上げたのち、70℃で10分間加熱することによって、フィルムの両面に重合体A100nmの薄膜をコートした。このフィルムの自己修復性は0g、ヘイズ値上昇は15%であった。

【0065】

【発明の効果】本発明に従えば、光学物品の表面に簡便な方法で反射防止性、自己修復性および耐擦傷性を付与することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 杉山 徳英
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 山口 紋
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 渡辺 広行
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 中村 秀
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内